

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-112409

⑫ Int. Cl.³
 D 01 F 6/70

識別記号 庁内整理番号
 6768-4L

⑬ 公開 昭和57年(1982)7月13日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ポリウレタン弾性系の製造方法

- ⑮ 特 願 昭55-188089
 ⑯ 出 願 昭55(1980)12月27日
 ⑰ 発明者 小川康弘
 吹田市垂水町3丁目7番34号
 ⑱ 発明者 岸田靖雄
 大阪市阿倍野区昭和町1丁目3
 番24号
 ⑲ 発明者 大淵征夫

横浜市戸塚区汲沢町2000番地

- ⑳ 発明者 秋本守
 横浜市港北区綱島町3-2-6
 ㉑ 出願人 カネボウ合織株式会社
 大阪市北区梅田1丁目2番2号
 ㉒ 出願人 日本ポリウレタン工業株式会社
 東京都港区虎ノ門1丁目2番8
 号
 ㉓ 代理人 弁理士 足立英一

明細書

1. 発明の名稱

ポリウレタン弾性系の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 熟可塑性ポリウレタン弾性体を溶融接着するに際し、溶融した熟ポリウレタン弾性体に分子量400以上のポリイソシアネート化合物を添加混合法筋みすることを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法。
- (2) 熟可塑性ポリウレタンを形成するポリオールが50.0～6000の数平均分子量を有するポリテトラメチレンジカルコール又はポリカーボラクトンポリエステル、ポリブチレンジペート、ポリヘキサメチレンジペート、ポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも1種を含むポリオールである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 熟可塑性ポリウレタン弾性体を形成する樹脂剤が分子量500以上のグリコールまたはトリオールである特許請求の範囲第1項記

載の方法。

- (4) 熟可塑性ポリウレタン弾性体を形成する有機ジイソシアネートが、P-ジフェニルメタンジイソシアネートである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (5) ポリイソシアネート化合物の分子量が800以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (6) ポリイソシアネート化合物がジイソシアネート化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (7) ジイソシアネート化合物が分子量300～2500のポリエーテル、ポリエステル、ポリエステルアミド及びポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリオールの両末端にP-ジフェニルメタンジイソシアネートを付加反応したイソシアネート末端化合物である特許請求の範囲第6項記載の方法。
- (8) ポリイソシアネート化合物の添加量が熟可塑性ポリウレタン弾性体の3～5重量%で

ある特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (9) 混合を停止系温度下で配置した装置で実施する特許請求の範囲第1項記載の方法。

本発明の詳細を説明

本発明はポリウレタン弹性体の製造方法に関するものであり、詳しくは溶融纺丝法により耐熱性の優れたポリウレタン弹性体を製造する方法に関するものである。

ポリウレタン弹性体の製造には一般に、混式纺丝法或は乳式纺丝法が用いられ、溶融纺丝法が用いられる例は比較的少い。これはポリウレタン弹性体を溶融纺丝する場合、一般的にポリウレタン弹性体の溶融時の熱安定性が劣るために長時間の安定操作が困難であり、また溶融纺丝により得られたポリウレタン弹性体は耐熱性が悪く、高温における变形からの回復が不充分である等の問題点があるためと考えられる。

溶融纺丝法により得られるウレタン糸の熱的性能を改良するためにいくつかの方法が提

案されている。たとえば特公昭44-202247号公報にはポリウレタンの合成時に特種な多官能化合物を加える方法が提案されている。また特公昭43-7424号公報には多官能ポリオールを用いてポリウレタンを合成し、溶融纺丝する方法が提案されている。

しかしながらこれらの多官能化合物によりポリウレタンに聚縮結合を与えてポリウレタン弹性体の耐熱性を改良する方法は、耐熱性の改良に充分な程の効果を与えると、ポリマーの溶融温度が高くなるため、纺丝温度を高くする必要を生ずる。その結果としてポリウレタンの熱分解を生じやすくなり、纺丝が不安定となるという欠点がある。

本発明の目的は高温時の変形からの回復性の優れたポリウレタン弹性体を提供するにある。他の目的は、かかるポリウレタン弹性体を安定且つ工業的に有利な方法で製造する方法を提供するにある。

本発明方法は熱可塑性ポリウレタンを基盤

纺丝するのに即し、溶融した該ポリウレタン弹性体に分子量400以上のジイソシアネート化合物を添加後纺丝することを特徴とする。

本発明に適用する熱可塑性ポリウレタン弹性体は公知のセグメントポリウレタン共重合体を含むものであり、分子量500～600のポリオールたとえばジヒドロキシポリエーテル、ジヒドロキシポリエステル、ジヒドロキシポリラクton、ジヒドロキシポリエステルアミド、ジヒドロキシカーボネートおよびこれらのブロック共重合体等と、分子量500以下の有機ジイソシアネートたとえばP,P'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水素化P,P'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イリホロンジイソシアネート、P,S-オクタレンジイソシアネート等と、調節剤、たとえば水、ヒドラジン、ジ

アミン、グリコール等との反応により得られるポリマーである。これらのポリマーの中特に良好なものは、ポリオールとしてポリテトラメチレンエーテルグリコール、またはポリカプロラクトンポリエステル、或はホリブチレジアジペートを用いたポリマーである。また有機ジイソシアネートとしてはP,P'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好適である。また調節剤としてはグリコールが特に好適で、1,4-ビス(ターピドロキシエトキシ)ベンゼンおよび1,4-ブタンジオールが好適である。

このように本発明に於ては纺丝原料の熱可塑性ポリウレタンとしては原則として分岐點或は聚縮剤を用いないで合成したポリマーを使用する。このため纺丝温度を低いレベルに保つことが可能であり、ポリウレタンの熱劣化を抑えることが出来る。勿論、纺丝温度を極端に高くしない程度の分岐或は聚縮を含むポリマーも好適に使用することが出来る。

本発明に於て使用する熱可塑性ポリクレタンの合成方法としては、ポリオールと有機ジイソシアネート化合物をあらかじめ反応せしめて後接着剤を反応させるいわゆるプレポリマー法または反応原糸をすべて一時に混合するいわゆるワンショット法のいずれも採用することが出来る。ポリマー合成時に溶剤或は着色剤を使用することも可能であるが、溶剤のためのポリマーべレットを製造するためには塊状重合を行うことがより好適である。

塊状重合の方法としては押出機を用いて連続または半連續的にポリマーを採取する方法或はバッチ反応によりブロック状、粉末状またはフレーク状のポリマーを得る方法等が好適に用いられる。

本発明に於てはポリタレタン弹性体の成型物の分野で使用されるポリマー合成反応が充分に完結した完全熱可塑性ポリクレタン以外にいわゆる不完全熱可塑性エラストマー、即

ち、極くわずかのイソシアネート基の残存したベレットを使用し成型後に架橋を生ぜしめることもできる。しかしこのようないベレットは貯蔵時に吸湿、温度などにより変質しやすいという問題点があるので反応の完結した熱可塑性ポリクレタンを用いるのが好適である。

本発明に適用される分子量400以上のポリイソシアネート化合物とは、分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物で、たとえば、ポリクレタン弹性体の合成に使用する分子量300～2500のポリオールに2倍当量以上の分子量500以下の有機ジイソシアネートを反応させて合成することが出来る。またポリオールとして3個以上の水酸基を有する化合物を用いることも出来る。またポリイソシアネート化合物として、有機ジイソシアネートの二量体、或はカルボジイミド型ポリイソシアネートも好適に使用できる。

ポリイソシアネート化合物の一分子中に含まれるイソシアネート基の数は2～4が好適であり、特に2のジイソシアネート化合物が好ましい。イソシアネート基が多くなりすぎるとポリイソシアネート化合物の粘度が高くなり取扱いが困難となる。該ポリイソシアネート化合物は分子量が400以上、特に800～3000が好ましい。

本発明に適用するポリイソシアネート化合物の分子量はアミニ滴定法によって測定したイソシアネート基量から計算される見掛けの分子量である。

ポリイソシアネート化合物の分子量が400より小さい場合は、活性が大きいため脱離中吸湿しやすく、また所定量を添加する場合に添加量が少くなる等、取扱いが困難となる。また分子量が大きくなりすぎると、添加すべきポリイソシアネート化合物の量が多くなり、混合後の体系が不安定になりやすい。好適なポリイソシアネート化合物としては

分子量500～2500のポリオールたとえばポリエーテル、ポリエーテル、ポリエスチルアミド及びポリカーボネートからなる群から選ばれた少くとも一種のポリオールと分子量500以下の有機ジイソシアネートを付加反応したイソシアネート末端化合物を挙げることが出来る。特に好適なポリオールとしてはポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカプロラクトンポリエステル既いはポリブチレンデジペートがある。また有機ジイソシアネートとしては、P.P'ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。本発明のポリイソシアネート化合物の添加量は、該系に供する熱可塑性ポリクレタン弹性体と該ポリイソシアネート化合物との混合物に対して3～5%（重量）が好適であり特に好ましくは5～20（重量）%である。

添加量は使用するポリイソシアネート化合物の種類により異なるものであるが、添加量が少い場合は目的とするクレタン系の熱的性能

の改良が不充分である。また添加量が大きると混合不均一、品質低下等を生じやすく、筋糸が不安定となり好ましくない。

本発明の筋糸は、熱可塑性ポリタレタン弹性体を溶融押出する部分、ポリイソシアネート化合物を添加し、混合する部分および筋糸ヘッドを備えた筋糸装置により実施することが好適である。このような筋糸装置としては、筋糸中に改質剤を添加するために用いられる公知の装置を使用することが出来る。

ポリイソシアネート化合物を溶融状態のポリタレタンに添加、混合する部分には、回転扉を有する混練装置を使用することも可能であるが、より好ましいのは、静止系混練葉子を有する混合装置を用いることである。

静止系混練葉子を有する混合装置としては公知のもの用いることが出来る。静止系混練葉子の形状およびエレメント数は、使用する条件により異なるものであるが、ポリタレタン弹性体とポリイソシアネート化合物との筋糸

口金から吐出される前に充分に混合が完了しているよう規定することが肝要である。

以下に本発明実施の様式の一例を説明する。ボッパーから熱可塑性ポリタレタン弹性体のペレットを供給し、押出機で加熱、溶融する。溶融温度は190~250℃の範囲が好適である。一方ポリイソシアネート化合物は供給タンク内で100℃以下の温度で溶融し、からかじめ脱脂しておく。溶融温度は高すぎるとポリイソシアネート化合物の変質を生じやすいため溶融可能な範囲で低い方が望ましく室温から100℃の間の温度が適宜用いられる。溶融したポリイソシアネート化合物は計量ポンプにより計量し、必要に応じてフィルターにより脱脂し、押出機先端に設けられた会合部で溶融したポリタレタンに添加する。ポリイソシアネート化合物とポリタレタンとは静止系混練葉子を有する混練装置によって混練される。この混練物は計量ポンプにより計量され、筋糸ヘッドに導入される。筋糸ヘ

ッドは通常の合織筋糸用の装置を用い得るが出来るだけ該混合物の膨脹部の少ない形状に設計することが好ましい。必要により筋糸ヘッド内に設けられた戸棚で金網成はガラスピーズ等の戸棚により異物を除去した後、該混合物は口金から吐出され、空冷され、油刷付与された後撿取られる撗取温度は通常400~1500℃ノンが用いられる。筋糸本体に撗取されたタレタン糸は、筋糸直後には強度が劣る場合もあるが、室温に放置する間に強度が向上し、また高温度での伸長からの回復特性も向上する。また筋糸後適当な方法で熟処理を施すことにより、品質および熱的性能の向上が促進される。

このように筋糸されたポリタレタン弹性糸が、此時により品質および熱的性能を変化するのに、筋糸原料として用いた熱可塑性ポリタレタン弹性体と混合されたポリイソシアネート化合物の反応が筋糸中に完結せずに、筋糸後にも進行するためと推定される。この

反応はポリタレタンとポリイソシアネート化合物のアロフッネット結合による分離域は卷積ポリマーの生成であると考えられる。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1

脱水した水酸基価102のポリテトラメチレンエーテルグリコール5548部(以下部はすべて重量部を意味する。)と1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン49.9部とをジャケット付のニードルに仕込み、搅拌しながら充分に溶解した後85℃の温度に保ち、これにP,P'-ジフェニルメタンジイソシアネート1953部を加えて反応させた。

搅拌を続けると約30分で筋糸状のポリタレタンが得られ、これを押出機によりペレット状に成形しジメチルホルムアミド中25℃で測定した強度19/100℃の相対粘度が2.50のポリタレタン弹性体を得た。一方、水酸基価112のポリテトラメチレンエーテ

第 1 表

試験番号	1-1	1-2	1-3	1-4
ポリイソシアネート化合物 添加量(重量%)	0	7.5	13.4	19.4
強度(%)	51.2	50.0	49.4	50.7
伸長率(%)	0.90	0.88	0.92	1.07
300%応力(g/cm ²)	0.21	0.32	0.34	0.33
伸長回数(%)	90.6	90.1	91.3	92.5
130°C熱セット率(%)	77	68	51	44

第 1 表の本実験および熱セット率は筋糸したタレタン糸のメゼンを室温で 5 日間放置した後測定した値である。130°C の熱セット率は、100% 伸長したタレタン糸を 130°C の乾熱で 10 分間熱処理したときのセット率である。

第 1 表からポリイソシアネート化合物を添加しない場合は、熱セット率が大きく耐熱性が劣るが、ポリイソシアネート化合物を添加

して筋糸することにより、熱セット率が小さくなり、従って耐熱性が改良されることが判る。またポリイソシアネート化合物の添加量が多い程筋糸口金から吐出されるタレタン糸が柔らかくなる傾向があり、筋糸強度を低目に設定する必要があるが、熱セット率低下の効果も大きくなつた。

実験例 2

本酸基価 5.6 のジヒドロキシポリミーカブロラクトン 7000 部、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン 921 部、P, P'-ジフェニルジイソシアネート 2079 部を用い、実験例 1 と同様な方法で反応を行い、得られたポリマー溶液を押出機でペレット化し、相対粘度 1.98 のポリタレタン弹性体のペレットを得た。

また、本酸基価 1.50 のジヒドロキシポリミーカブロラクトン 1500 部と P, P'-ジフェニルメタンジイソシアネート 1000 部を 80°C で反応させ筋糸をポリイソシアネー

ト化合物を得た。このもののイソシアネート含有量は 7.4% で分子量は 1250 であった。

このようにして得られた熱可塑性ポリタレタン弹性体のペレットと、ポリイソシアネート化合物を筋糸原料として実験例 1 と同様な方法で筋糸を行つた。ポリイソシアネート化合物の添加量を変えて筋糸した結果を第 2 表に示す。また筋糸後直ちに 130°C、3 時間の定着熱処理を施した結果も合わせて示す。

実験例 3

特開昭57-112409 (6)

第2表

試験	2-1			2-2		
ポリイソシアネート化合物添加量(%)	6.7			13.4		
防炎後測定までの時間	直後	5日後	直後 燃焼性	直後	5日後	直後 燃焼性
直 燃 度 4	50.3	50.4	53.3	50.2	50.4	52.6
強 燃 度 %/d	0.41	0.91	1.02	0.35	1.61	1.57
伸 度 %	53.5	82.0	86.0	41.5	83.0	87.0
300%応力 %/d	0.19	0.46	0.38	0.17	0.37	0.34
伸長回復率 %	-	85.8	91.8	-	86.3	92.5
130°C燃セット率%	-	49	34	-	41	25

ポリイソシアネート化合物を添加しないで
防炎したクレタン系の燃セット率は9.3%で
あったが、第2表に見られるように本発明の
方法により耐熱性が向上した。また実施例2
で使用したポリクレタンのペレットとポリイ
ソシアネート化合物をあらかじめ混合し、ペ
レットの表面にポリイソシアネート化合物を
付着させてから防炎板のホッパーに投入する。

実施例3

本試験第1-12のポリブチレンアジペート
1635号、1,4-ブタンジオール314,
4-巣か上ひD、P-ジフェニルメタンジイソ
シアネート119.8部を反応させて、相対燃
度20.5のポリクレタンのペレットを得た。
このポリクレタン弾性体と第3表に示される
ポリイソシアネート化合物を防炎原料とし、
実施例1と同様な方法で防炎を行った。得ら
れたクレタン系の宝羅で5日間放置した後の
燃焼か上ひ130°C燃セット率を第4表に示
す。

以 下 試験
結果

第3表

ポリイソシアネート 化合物名前又は合成法	記 号	官能基数	NCO含有率 %	分子量	添加量 %
P-D-ジフェニルメタ ンジイソシアネート(M DI)	A	2	33.6	250	5.0
ヘキサメチレンジイソ シアート(HDI)	B	2	45.8	192	2.3
カーボジイミド弹性 MIDI	C	2.2	28.5	324	3.5
1,1,1-トリメチロ ーブロパンとHDI 3 倍モルの反応物	D	3	17.7	710	5.6
ジドロキシポリヒード ラクトンとHDI 2 倍モルの反応物	E	2	8.4	1000	11.9
脚 上	F	2	4.2	2000	23.8
ジドロキシポリヒード ラクトンとHDI 2 2倍モルの反応混合物	G	2	7.35	1143	13.6

以 下 試験
結果

試験	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
ポリイソシアネート 化合物記号	A	B	C	D	E	F	G
直 燃 度 4	50.2	50.1	50.0	50.2	50.2	50.4	51.0
強 燃 度 %/d	1.32	1.43	1.26	1.10	1.43	1.56	1.42
伸 度 %	62.0	67.0	63.0	65.0	74.0	77.0	82.0
300%応力 %/d	0.32	0.35	0.31	0.35	0.27	0.25	0.27
伸長回復率 %	90.1	91.4	94.2	93.4	90.5	92.0	91.4
130°C燃セット率%	41	41	35	34	43	44	57

ポリイソシアネート化合物を添加しない場
合の130°C燃セット率は9.5%であり、第
4表から本発明方法により耐熱性が著しく
改良されることが判る。またポリイソシアネ
ート化合物として3官能の化合物を用いた場
合も良好な結果を得た。

出版人 カネボウ合資会社
日本メリクレタン工業株式会社

代 輸 人弁護士尾立英

手 脱 確 正 書

昭和56年3月9日

特許庁長官 岩田春樹



1. 事件の表示

昭和55年特許願第188089号

2. 明細の名称

ポリウレタン弾性系の製造方法

3. 確正をする者

事件との関係 特許出願人
 オオサカシタクワノダ
 住所 大阪市北区梅田1丁目2番2号
 ポツセン
 名称 カネボウ合資株式会社
 イトウ・ジョンジ
 代表取締役社長 伊藤軍二

4. 代理人

居所 大阪市都島区友田町1丁目3番80号

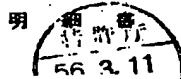
盤谷株式会社本部内

氏名(6721)弁理士 足立英



5. 確正により増加する発明の数

6. 確正の対象



別紙

2. 特許請求の範囲

- (1) 熟可塑性ポリウレタン弾性体を溶融紡糸するに際し、溶融した該ポリウレタン弾性体に分子量400以上のポリイソシアネート化合物を添加混合紡糸することを特徴とするポリウレタン弾性系の製造方法。
- (2) 熟可塑性ポリウレタンを形成するポリオールが500—6000の数平均分子量を有するポリテトラメチレングリコール又はポリカブロクトンポリエステル、ポリブチレンジアジペート、ポリヘキサメチレンジアジペート、ポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリオールの両末端にP-P'ジフェニルメタンジイソシアネートを付加反応したイソシアネート末端化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 熟可塑性ポリウレタン弾性体を形成する軟伸長剤が分子量500以下のグリコールまたはトリオールである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 熟可塑性ポリウレタン弾性体を形成する有機ジイソシアネートがP-P'ジフェニルメタン

7. 確正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通り確正する。
- (2) 明細書の記載を次の通り確正する。

頁	行	原	正
5	18	イリホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート
6	20	鎖伸長剤	分子量500以下の鎖伸長剤
6	1	グリコール等	グリコール、トリオール等
6	5	ポリブチレンジアジペート	ポリブチレンジアジペート、ポリヘキサメチレンジアジペート、或はポリカーボネート
6	6		
13	7	焼取られる焼取速度	焼取られる。焼取速度
17	14	ポリマー粉毎	ポリマー粉末

ジイソシアネートである特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (5) ポリイソシアネート化合物の分子量が800以上である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (6) ポリイソシアネート化合物がジイソシアネート化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (7) ダイソシアネート化合物が分子量300—2500のポリエーテル、ポリエステル、ポリエスチルアミド及びポリカーボネートからなる群から選ばれた少なくとも一種のポリオールの両末端にP-P'ジフェニルメタンジイソシアネートを付加反応したイソシアネート末端化合物である特許請求の範囲第6項記載の方法。
- (8) ポリイソシアネート化合物の添加量が熟可塑性ポリウレタン弾性体の3—30重量%である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (9) 混合を防止系混練装置を配置した装置で実施する特許請求の範囲第1項記載の方法。

手続補正書

昭和56年6月15日

特許庁長官 島田審議官

1. 事件の表示

昭和55年特許願第188089号

2. 発明の名稱

ポリクロレン弹性系の製造方法

3. 補正をする者

事件との關係 特許出願人

キタクタメグ

住所 大阪市北区梅田1丁目2番2号

ゴクセン

名義 カネボウ合資株式会社

イ トウジュンジ

代定取締役 伊藤淳二 (ほか1名)

社 员

4. 代理人

住所 大阪市都島区友園町1丁目3番80号

鏡謹株式会社 本部内

氏名(6721)弁理士 足立英



5. 補正により増加する発明の数

な し

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

(1) 明細書第22頁、出版人の記載の前に次の文
章を挿入する。

「しかしながら記号D、E、F、Gで変わられる
ポリイソシアネート化合物を使用した場合には、
いずれも防糸を長時間安定に実施することが出来
たが、記号A、B、Cで変わられるポリイソシア
ネート化合物を添加した場合は、糸切れおよびポ
リイソシアネート化合物供給装置のノズル閉塞を
生じ、長時間の安定防糸は困難であった。」